

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110050

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01J 11/02
C23C 14/08
H04N 5/66

(21)Application number : 2000-338357

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

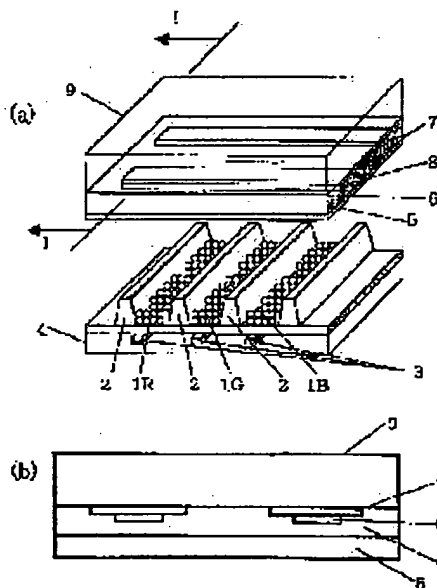
(72)Inventor : KAJIYAMA HIROSHI
KATO AKIRA
KIZAWA KENICHI
MINEMURA TETSUO
KAMIYA KAZUO
IHARA YASUSHI
TAKIGAWA SHIRO
NOSE KOICHI
TOKOMOTO ISAO
KOIZUMI YASUHIRO

(54) PLASMA DISPLAY PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the sputter resistance and secondary electron emission characteristic of an electrode protection film provided in a plasma display panel.

SOLUTION: This plasma display panel has a front plate 9 with display electrodes 7 wired thereto and a back plate 4 with address electrodes 3 wired thereto, and displays an image by discharge in a discharge gas space formed between the front plate 9 and the back plate 4. The protection film 5 made of a metal oxide covering a dielectric layer 6 provided on the front plate 9 is constructed as stated below. The protection film 5 is given a construction wherein columnar structures extending in a direction normal to an interface between the dielectric layer 6 and the protection film 5 are densely put in contact with each other, and formed so that the number of the columnar structures amounts to 400 or more per $1 \mu\text{m}^2$ of substrate surface area.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110050

(P2002-110050A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	J 5 C 0 4 0
H 0 4 N 5/66	1 0 1	H 0 4 N 5/66	1 0 1 A 5 C 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-338357(P2000-338357)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 梶山 博司

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 加藤 明

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外1名)

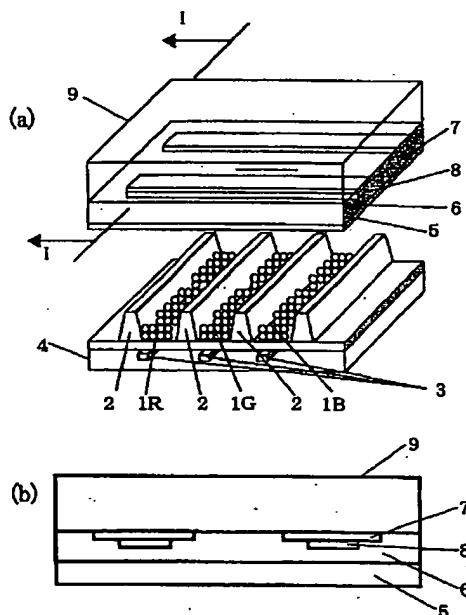
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ表示パネル

(57) 【要約】

【課題】 プラズマ表示パネルに設けられる電極保護膜について、耐スパッタ性や二次電子放出特性を高めることである。

【解決手段】 表示電極7が配線されている前面板9とアドレス電極3が配線されている背面板4とを有し、前面板9と背面板4との間に形成される放電ガス空間の放電により画像を表示する交流型プラズマ表示パネルにおいて、前面板9に設けられる誘電体層6を覆う金属酸化物からなる保護膜5を、以下のように構成する。保護膜5を、前記誘電体層6と保護膜5との界面に対して垂直な方向に伸びる柱状組織が互いに接して密に充填された構造とし、この柱状組織が基板面積 $1 \mu\text{m}^2$ あたりに400個以上となるように形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表示電極が配線されている前面板とアドレス電極が配線されている背面板とを有し、前面板と背面板との間に形成される放電ガス空間の放電により画像を表示する交流型プラズマ表示パネルであって、前記前面板に設けられる誘電体層を覆う金属酸化物からなる保護膜を有し、

該保護膜が、前記誘電体層と該保護膜との界面に対して垂直な方向に伸びる柱状組織が互いに接して密に充填された構造に形成されており、該柱状組織が基板面積 $1 \mu\text{m}^2$ あたりに400個以上に形成されてなることを特徴とする、プラズマ表示パネル。

【請求項2】 前記柱状組織の数が、さらに基板面積 $1 \mu\text{m}^2$ あたり500個以上に形成されていることを特徴とする、請求項1に記載のプラズマ表示パネル。

【請求項3】 前記柱状組織が、前記基板との界面から膜の表面まで一連の結晶組織に形成されていることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ表示パネル。

【請求項4】 前記金属酸化物が酸化マグネシウムであることを特徴とする、請求項1に記載のプラズマ表示パネル。

【請求項5】 前記保護膜として形成される膜の膜厚が300nm以下とされることを特徴とする、請求項1に記載のプラズマ表示パネル。

【請求項6】 前記保護膜として形成される膜は、基板表面の法線方向における結晶軸が、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 220 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 311 \rangle$ よりなる群から選ばれた一つ又は二つ以上により形成されていることを特徴とする、請求項1に記載のプラズマ表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマ表示パネルに関するもので、特に結晶形状と電気物性に優れた電極保護膜を有するプラズマ表示パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】 プラズマ表示パネルに用いる電極保護膜は、放電ガス中のイオンの衝撃に対する耐スパッタ性、さらにイオン衝突による高効率の二次電子放出等一定の特性を備えることが要求される。

【0003】 そして、この電極保護膜を形成するために用いられてきた従来の方式は、月刊ディスプレイ、平成12年2月号、54-58頁にあるように、電子ビーム蒸着法により作製されるのが主である。これによれば、成膜時の酸素圧力により基板単位面積あたりの柱状結晶の数や結晶配向が変化することが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、プラズマ表示パネルの電極保護膜に要求される耐スパッタ性や二次電子放出等の特性は、電極保護膜の組成にかかる結晶の性状により影響されると考えられる。即ち、保護膜を形

成する結晶柱の柱状組織の数密度等により影響されると考えられる。

【0005】 しかし、従来の電子ビーム蒸着法に基づいて形成されたプラズマ表示パネル用電極保護膜は、膜を構成する柱状組織が粗く大きな組織に形成されており、組織の緻密性が低く、膜自体の物理的及び化学的な安定性にも欠けることがわかった。

【0006】 また、従来の方式により形成されたプラズマ表示パネル用電極保護膜にあつては、膜が形成される基板との界面近傍に形成される結晶性の低い金属酸化物の物理的強度の低下が保護膜の薄膜化を妨げている一因になっていると考えられる。従つて、膜自体の物理的な安定性が高く、かつ基板表面から直ちに良好な結晶が成長することが望ましいと考えられる。

【0007】 さらに、プラズマ表示パネル用電極保護膜に要求される特性は、保護膜を形成する結晶配向に影響されることもと考えられ、特定の結晶配向が優勢となるのが望ましい場合があると考えられる。ここで、結晶配向とは、例えば $\langle 111 \rangle$ 配向の例により説明すると、基板の法線方向の結晶軸が $\langle 111 \rangle$ であることを指す。また、 $\langle 111 \rangle$ 配向の比率とは、X線回折測定から求められる $\langle 111 \rangle$ 結晶面による回折ピーク強度と、他の結晶面によるすべての回折ピーク強度の和の比で定義される。

【0008】 そして、従来技術によると、成膜条件を適宜に調節することにより特定の結晶配向の比率が大きな膜が得られるようにすると、柱状組織の数密度の小さい緻密性の低いものとなることがあった。従つて、柱状組織の緻密性と、望ましい特定の結晶配向の比率を大きくすることの双方の要請を同時に満たすことはできないという問題があった。

【0009】 そこで、本発明は、結晶組織が緻密に形成される等により、耐スパッタ性や二次電子放出等の特性に優れた電極保護膜を備えるプラズマ表示パネルを提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】 金属酸化物からなる膜の結晶組織について検討したところ、膜の物理的な安定性を高め、プラズマ表示パネルの電極保護膜としての性能を向上させるために、膜を構成する柱状組織の太さをより小さくし、より緻密な組織を形成することが好ましいことが判った。さらに、該緻密な組織を維持したまま、基板表面の法線方向における結晶軸を制御できることが好ましいことが判った。

【0011】 かかる観点から、本発明にかかるプラズマ表示パネルにあつては、表示電極が配線されている前面板とアドレス電極が配線されている背面板を有し、前面板と背面板との間の放電ガス空間の放電により画像を表示する交流型プラズマ表示パネルにおいて、前記前面板の誘電体層を覆う金属酸化物からなる保護膜を有し、該

保護膜が、前記誘電体層と該保護膜との界面に対して垂直な方向に伸びる柱状組織が互いに接して密に充填された構造に形成されており、該柱状組織が基板面積 $1\mu\text{m}^2$ あたりに400個以上に形成されている（請求項1）。

【0012】さらに、前記多数の柱状組織の数を、 $1\mu\text{m}^2$ あたり500個以上に形成することもできる（請求項2）。また、前記保護膜の形成にかかる柱状組織を、前記基板との界面から膜の表面まで一連の結晶組織に形成することもできる（請求項3）。そして、前記保護膜を形成する金属酸化物として酸化マグネシウムを選ぶことができる（請求項4）。

【0013】上記保護膜が形成された本発明にかかるプラズマ表示パネルにあっては、該保護膜の組織が緻密であることにより、耐スパッタ性が高い等、交流型プラズマ表示パネルの動作にとって好ましい特性を与えることができる。これにより、本発明にかかるプラズマ表示パネルにあっては、その保護膜の膜厚を300nm以下にすることも可能である（請求項5）。

【0014】また、本発明のプラズマ表示パネルに形成される上記保護膜について、法線方向の結晶軸を、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 220 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 311 \rangle$ よりなる群から選ばれた一つ又は二つ以上により形成することができる（請求項6）。これにより、本発明のプラズマ表示パネルについて、その保護膜についての二次電子放出係数を大きくすることができる。

【0015】さらに、プラズマ表示パネルの誘電体層を覆う保護膜には、上記記述した耐スパッタ性、二次電子放出係数の他に、電荷を蓄積する能力に関する要求がある。交流型プラズマ表示パネルの表示電極にバイアス電圧が印加されると、保護膜表面には電荷が蓄積される。電荷蓄積量により、放電開始電圧および放電停止電圧が決定される。交流型プラズマ表示パネルの電荷蓄積量が大きいほど、放電開始電圧は低下し、さらに放電開始電圧と放電停止電圧の差で定義される動作マージンの電圧が大きくなる。

【0016】以上の理由により、保護膜の電荷蓄積能力の向上は、交流型プラズマ表示パネルの放電の高効率化および安定化にとって望ましい。保護膜の電荷蓄積能力は保護膜の電気抵抗に強く依存する。概して、電気抵抗は、膜中の不純物濃度に依存して変化する。さらに、電気抵抗は、膜厚にも依存し、膜厚の減少により増加する。本発明にかかるプラズマ表示パネルにあっては、その誘電体層を覆う保護膜は膜全般にわたって高い結晶性を具備しているので、不純物制御と膜厚の両方による電気抵抗、すなわち電荷蓄積能力の制御が容易である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について、図1に基づいて説明する。図1は本発明の一実施形態である交流型プラズマ表示パネルについて、その一面素を構

成する部分を表す拡大図である。図1（a）は斜視図であり、図1（b）は図1（a）の1-1線矢視断面図である。

【0018】プラズマ表示パネルは、図1（a）に示されるように、前面板9と背面板4とが対向するように設けられている。背面板4には、一面素の表示のための三種類の蛍光体1R、1G、1Bが互いに隔壁2で隔てて備えられている。この三種類の蛍光体1R、1G、1Bにより、一つの画素を各色に表示できるように構成されている。

【0019】また、背面板4には、Y軸方向に沿って配設されたアドレス電極3が設けられている。このアドレス電極3は、前記三種類の蛍光体の各々の一つに対応させるように設けられている。

【0020】また、前面板9には、表示電極7が、前記アドレス電極3と直交するようにX軸方向に沿って配設されている。また、表示電極7には、これに沿うように、バス電極8が付設されている。一般に、表示電極7は透明とされ、バス電極8は金属により形成される。

【0021】表示電極7及びバス電極8は、誘電体層6に埋設するように設けられている。誘電体層6は、鉛ガラスにより形成することができる。そして、誘電体層6の表面に保護膜5が設けられる。この保護膜5については、後に詳しく説明する。

【0022】前面板9と背面板4との間に形成される放電ガス空間には、放電ガスとして、所定の圧力及び配合量とされたネオン（Ne）やキセノン（Xe）が封入される。そして、前記アドレス電極3、表示電極7、バス電極8に所定の駆動電圧が印加されると、前記放電ガスのプラズマ放電に伴う蛍光体1R等の発光により、前面板9より外部に可視光が放射され、当該画素による表示が行われる。

【0023】上記誘電体層6を覆う保護膜5は、金属酸化物により形成される。中でも、保護膜5は酸化マグネシウム（MgO）により形成するのが好ましい。そして、この保護膜5は、後述する方法で成膜されることにより、以下のように形成されている。

【0024】保護膜5は、その組織の基本構成単位が小さくされ、膜の組織が緻密にされている。即ち、当該膜と誘電体層との界面から膜の表面の方向に延びるように成長した柱状組織の一つを単位とし、かかる柱状組織が多数充填された構造に形成されている。そして、この柱状組織の数密度が大きくされており、該柱状組織の敷にして、例えば、膜厚600nmで基板面積 $1\mu\text{m}^2$ あたり400個以上となるように形成される。また、膜厚100nmで基板面積 $1\mu\text{m}^2$ あたり500個以上に形成されることもできる。そして、膜厚100nmで基板面積 $1\mu\text{m}^2$ あたり、略2500個に形成されることもでき、略3000個に形成されることもできる。また、膜厚600nmで基板面積 $1\mu\text{m}^2$ あたり、略1500個

に形成されることもでき、2000個に形成されることもできる。

【0025】また、保護膜5について、その膜の形成にかかる柱状組織の数密度が大きく形成されているので、膜の表面積も大きくなる。また、保護膜5の形成にかかる柱状組織が、誘電体層6との界面から直ちに成長し、保護膜5の表面に至るまで一連の組織に形成されたものにされている。

【0026】このように、この保護膜5は、その組織を構成する一定の単位が小さくされ緻密な組織とされているので、その物理的および化学的な安定性が高くされたものとなる。また、保護膜5は、該膜に対する基板となる誘電体層6に対して緻密に密着したものにされている。これにより、かかる保護膜5が設けられることにより、プラズマ表示パネルとして以下の意義がある。

【0027】上記保護膜5によると、プラズマ表示パネルを動作させた場合の放電ガス中のイオン衝撃によるスパッタに対して耐久性の高いものにできる。即ち、保護膜5の形成にかかる柱状組織の数密度が大きくされているので、保護膜5の金属表面積の1原子層を剥ぎ取るために必要な衝突イオン数が増すことになり、耐スパッタ性能を高くすることができる。

【0028】また、保護膜5の柱状組織が、誘電体層6との界面から直ちに成長し一連の組織に形成されていることから、保護膜5の全領域において耐スパッタ性能を実現することができる。また、保護膜5の膜の表面積が大きいことから、保護膜5からの二次電子放出が高められたものにでき、二次電子放出係数を大きくできる。

【0029】このように、保護膜5について、耐スパッタ性や二次電子放出において優れていることから、保護膜5の膜厚を薄くすることもできる。例えば、保護膜5の膜厚を300nm以下にすることもできるので、プラズマ表示パネルの製造に要する時間を短縮することが可能となり、また製造コストを低減することも可能となる。

【0030】また、以上の保護膜5にあっては、その膜の組織が緻密に充填されているので、保護膜の膜の面積を増大させるために凹凸形成のためのエッチングを施す等する必要がない。かかる点からも、プラズマ表示パネルの製造に要する時間を短縮することができ、製造コストを低減することも可能となる。

【0031】また、以上の保護膜5にあっては、保護膜5からの二次電子放出係数が高いことにより、プラズマ表示パネルを動作させるための放電開始電圧や放電維持電圧が低くなる。これにより、放電に伴う消費電力を低減することができる。

【0032】また、保護膜5の法線方向の結晶配向を、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 220 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 311 \rangle$ のいずれか、またはこれらの任意の組み合わせが任意の割合に調整できる。また、酸化マグネシウム (MgO) によ

り保護膜5を形成する場合には、MgO結晶は、 $\langle 111 \rangle$ 結晶軸方向にもっとも二次電子が放出されやすいと考えられる。さらに、膜の結晶配向を任意に組み合わせることで、二次電子の放出特性を制御することもできる。

【0033】次に、上記保護膜5を成膜する方法について以下に説明する。

【0034】保護膜5は、電子ビーム照射によって蒸発した膜原料が高周波コイル内を通過して基板（誘電体層6）に堆積させるイオンプレーティング方式の真空成膜装置を用いて成膜することができる。該成膜法は村山法と呼ばれているが、高周波コイル内で囲まれている空間内でイオン化された膜原料を、基板に印加した負のバイアス電圧で加速しながら基板上に堆積させることを特徴にしている。

【0035】そして、膜原料としてMgO等の金属酸化物のペレットを使用し、酸素ガスを真空成膜装置の真空成膜室（真空チャンバ）内に供給することにより、誘電体からなる基板上に金属酸化物からなる保護膜5を目標の膜厚となるように形成する。保護膜5を形成するにあたり、成膜時の酸素ガスの供給が必須である。電子ビーム照射により膜原料である金属酸化物を蒸発させると、膜原料から酸素原子が脱離しやすいので、酸素ガスの供給なしで作製した膜は酸素欠損状態になりやすい。そのため、成長表面には常に酸素ガスを供給する必要がある。酸素ガスとして、 O_2 の他に、 O_3 を供給しても良い。このように、酸素ガスを供給しつつ成膜を行うことで、600nm程度の膜厚としても可視光に対する透明性を高くできる。

【0036】また、保護膜5の形成にかかる柱状組織の数密度は、酸素ガス圧力を上昇させるに伴って大きくすることができる。また、保護膜5の二次電子放出係数および耐スパッタ性能の観点から、成膜時の酸素ガス圧力を 1.0×10^{-2} Pa以上とするのが好ましい。かかるガス圧力とすることにより、二次電子放出係数および耐スパッタ性能を高め得るからである。さらに、成膜時の酸素ガス圧力を 4.5×10^{-2} Pa以上とするのがより好ましい。これにより、保護膜5の二次電子放出係数及び耐スパッタ性能をさらに高める得るからである。

【0037】以上に説明した成膜時の酸素ガス圧力との関係に基づく保護膜5の二次電子放出係数及び耐スパッタ性能に関して、成膜速度を毎秒5nm以下とすると良好に実現できる。一方、成膜速度を毎秒5nmより大きくする場合であっても、基板温度を高くすると、例えば基板温度を150℃程度以上とすると、上記成膜時の酸素ガス圧力との関係に基づく保護膜5の二次電子放出係数及び耐スパッタ性能を維持することができる。

【0038】また、保護膜5の結晶配向について、基板表面に垂直な方向では成膜条件により $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 220 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 311 \rangle$ の結晶配向が得られる

が、成膜時の酸素ガス圧力の上昇に伴い、 $\langle 111 \rangle$ 配向の比率を大きくすることができる。また、この結晶配向については、成膜時の基板温度も影響し、基板温度を高くするほど $\langle 111 \rangle$ 配向を優勢にすることができる。従って、基板温度と酸素ガス圧力を同時に調整することにより、 $\langle 111 \rangle$ 配向の膜を容易に得ることができる。

【0039】そして、金属酸化物を保護膜5として成膜するにあたり、成長表面での酸素ガス圧力が高い方が膜の結晶性を高くすることができる。ここで、結晶の成長表面での酸素ガス圧力を大きくし、一方で真空排気装置の負担を減らす方法として、酸素ガスを基板方向に指向性のあるビームにして照射する方法がある。

【0040】そして、かかる酸素ガスを指向性のあるビームにして基板方向に照射するにあたり、該酸素ビームを基板に対して斜め方向から入射させ、基板で反射した酸素ビームが酸素導入口に直接戻らないようにすること、さらに、反射した酸素ガスビームが真空排気装置の排気口に直接入り込むようにすることができる。これにより、酸素ガスの真空成膜室内での残留圧力を下げることができる。

【0041】このように、指向性を有する酸素ガスビームを用いると、真空成膜室内に導入される酸素ガスについて、ガス導入口から基板の方向に運動方向を偏らせることができる。かかる酸素ガスビームを基板表面に向けて照射すると、供給される酸素ガスの圧力自体について、膜の成長表面でおよそ1.0 Paにまで高めることもできる。

【0042】ここで、以上の指向性のある酸素ガスビームに対して等方的な運動している酸素ガスは指向性を持たない。この指向性を持たない酸素ガスを熱平衡状態にあると呼ぶのに対して、運動方向が偏っている酸素ガスは非平衡状態にあると呼ぶ。非平衡状態にある酸素ガスの平均運動エネルギーは、その生成プロセスに起因して、熱平衡状態の平均運動エネルギーよりも大きいので、成長表面での酸素ガスの解離と酸化反応を促進する効果がある。

【0043】また、金属酸化物からなる膜の全面にわたって膜質を均質化するには、酸化反応を成長表面の全面で均等に進行させることが望ましい。この酸化反応を成長表面の全面で均等に進行させるにあたり、酸素ビームの広がり角度、ビーム圧力、酸素ガス導入口の数等を調節することができる。

【0044】以上に説明した指向性のある酸素ガスビームは、以下のようにして生成することができる。第一段階として、任意の圧力に加圧した酸素ガスを微細な孔から噴出させる。微細な孔の形状、大きさを選ぶことで、成長表面での酸素ガスの圧力分布を調節できる。酸素ガスに任意のガスを添加することもある。

【0045】第二段階として、噴出した酸素ガスの中心

部だけを、次なる微細な孔を用いてさらに選別して、真空成膜室内に導入する。酸素ガスの中心部だけの選別回数を増やせば、酸素ガスの非平衡度すなわち指向性を順次高めることができるが、一方で酸素ガスの圧力は順次低下する。

【0046】前記酸素ガスビームを真空成膜室内に設置される高周波コイル内を通過させて膜の成長表面に照射することで、酸化反応をより促進させることができる。即ち、酸素ガスビームを高周波により反応性の高い状態に効率よく励起することにより、酸化反応をより促進させることができる。

【0047】前記酸素ガスビームは、連続ビームでも、不連続ビームであっても良い。不連続ビームは、連続ビームをチョッピングすることで生成できる。不連続な酸素ガスビームを用いると、酸素ガスの圧力を高くすることができるので、連続ビームを用いるよりも成長表面での結晶成長がより促進される場合がある。

【0048】

【実施例】本発明の実施例として、プラズマ表示パネルを構成する前面板9の誘電体層6を覆う保護膜とできる保護膜5を形成した。実施例にかかる保護膜5を成膜するにあたり、電子ビーム照射によって蒸発した膜原料が高周波コイル内を通過して基板上に堆積するイオンプレーティング方式の真空成膜装置を用いた。該成膜法は村山法と呼ばれる方式であるが、高周波コイル内で囲まれている空間内でイオン化された膜原料を基板（誘電体層6）に印加した負のバイアス電圧で加速しながら基板上に堆積させる方式により行った。

【0049】また、膜原料としてMgOペレットを使用し、MgOからなる保護膜5を誘電体のガラス基板（誘電体層6）上に形成した。そして、酸素ガスとして、前記熱平衡状態にある酸素ガスを真空成膜装置の真空成膜室内に 2.0×10^{-2} Paの圧力として導入した。

【0050】さらに酸素ガスとして、前記非平衡状態にある酸素ビームについても真空成膜室内に導入した。この非平衡状態にある酸素ビームの導入を以下のようにして行った。酸素ガス（ O_2 ）を 1.0 kg/cm^2 に加圧した後、直径0.5 mmの噴出孔より噴出させた。そして、噴出させた酸素ビームを、一般にスキマーと呼ばれる選別孔により、その中心部のみ取り出すようにした。前記スキマーと呼ばれる選別孔として直径1.0 mmの孔が空けられたものを用いた。そして、このスキマーによる選別から除外された酸素ガスが真空成膜室内に流入しないように隔離された室内から排気した。

【0051】前記噴出孔と選別孔との距離を調整することにより選別した酸素ビームの非平衡度を調節できるが、本実施例にかかる保護膜5を形成するにあたっては、噴出孔と選別孔との距離を5 mmとした。これにより、選別した酸素ビームの速度をマッハ1.3とした。

【0052】そして、この酸素ビームを前記高周波コイ

ル内を通過させ、基板表面に対する法線に対して15度をなす方向から基板上に直接に照射した。この酸素ビームの基板での照射面積は、およそ 2000mm^2 であった。また、酸素ビームの圧力は $3.5 \times 10^{-1}\text{Pa}$ であった。そして、酸素ビーム照射前における真空容器の圧力は $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ であったが、酸素ビーム照射中にあっては $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ まで上昇した。

【0053】また、実施例にかかる保護膜5を成膜するにあたり、高周波電力として前記高周波コイルに1.5KWの高周波を印加した。また、直流バイアス電圧としてマイナスの直流バイアスを基板に印加し、その電圧値として100から400Vを基板に印加した。また、保護膜5を成膜するにあたり、ガラス基板を基板加熱ヒータにより150℃に加熱した。また、保護膜5を成膜するにあたり、成膜速度を毎秒1.5nmとした。

【0054】そして、実施例1として保護膜5の膜厚が100nmとなるように形成し、実施例2として保護膜5の膜厚が600nmとなるように形成した。

【0055】一方、比較例として、MgOからなる保護膜を、電子ビーム蒸着により形成した。そして、この比較例の保護膜を形成するにあたり、酸素ガスを $1.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 程度として真空成膜室に供給した。また、基板温度は250℃、成膜速度を毎秒1nmとした。

【0056】【実験1】 保護膜の膜組織の観察
実施例1、実施例2及び比較例にかかる保護膜5をガラス基板上に形成し、以下の観察を行った。

【0057】実施例1、実施例2及び比較例の保護膜5について、原子間力顕微鏡及び走査型電子顕微鏡により、組織の観察を行った。図2及び図3は、原子間力顕微鏡により得られた保護膜5の表面の観察像である。図2及び図3の観察像において、縦及び横の一片の長さはそれぞれ $1.0\mu\text{m}$ である。図2(a)は実施例1の観察像であり、図2(b)は実施例2の観察像である。図3は、比較例の観察像である。

【0058】図2、図3に示される観察像を得るにあたり、以下の条件で観察を行った。原子間力顕微鏡をコンタクトモードとし、実施例1、2及び比較例の保護膜の表面について、 $1\mu\text{m}$ を1Hzの速度で探針を走査して行った。この探針として、シリコン上に金がコーティングされた針状のものを使用した。また、この探針は、バネ定数が 0.12N/m であり、共振周波数が 12kHz であった。

【0059】図4は、走査型電子顕微鏡により得られた保護膜5の表面及び断面の観察像である。図4(a)は実施例1の観察像であり、図4(b)は実施例2の観察像である。図5は比較例の保護膜の観察像である。

【0060】図4及び図5に示す観察像中の点間隔は $0.1\mu\text{m}$ に相当する。また、図4、図5に示される観察像を得るにあたり、以下の条件で行った。

【0061】得られた実施例1、実施例2及び比較例に

ついて、基板ごと表面に垂直に切断し、その切断面に白金スパッタコーティングを施して観察用の試料とした。観察した倍率について、実施例1を10万倍とし、実施例2を5万倍とし、比較例を5万倍として行った。また、試料の表面より斜め上方に60度の角度をなす方向から観察した。

【0062】図2及び図4により、実施例1、実施例2の保護膜5について、組織の構造を確認することができる。即ち、実施例の保護膜5について、ガラス基板との界面から略垂直に互いに沿うように表面に向かって成長した柱状組織の形成が見られ、この柱状組織の一つを組織の単位とする多数の柱状組織が充填された構造に形成されていることが判る。

【0063】また、実施例1、実施例2の保護膜5について、図2より以下のことが確認できる。即ち、実施例1、2の保護膜5にあっては、柱状組織の最表面に位置する部分は、鋭い角を有する角錐状結晶塊に形成されている。また、実施例1、2の保護膜5にあっては、柱状組織の一つ一つの輪郭は明瞭に形成され、隣接する柱状組織の一つ一つの区画を明確に確認できる。また、実施例1、2の保護膜5にあっては、柱状組織の各々について、その大きさや形にばらつきが少ないことも確認できる。

【0064】そして、図2(a)より、実施例1の保護膜5について、膜表面に露出する柱状組織の数が、基板表面積 $1\mu\text{m}^2$ あたり500個以上に形成されていることが判る。また、図2(b)より、実施例2の保護膜5について、多数の柱状組織の表面に露出される結晶の突起の密度が、 $1\mu\text{m}^2$ あたり400個以上に形成されていることが判る。

【0065】また、図4より、実施例1、2の保護膜5にあっては、ガラス基板との界面から表面に至るまで略一連の柱状組織に形成されており、その途中で断続された部分が殆ど見られない。

【0066】一方、比較例の保護膜について、図3より基板表面 $1\mu\text{m}^2$ あたりの結晶柱の数は $1\mu\text{m}^2$ あたり200個程度であることを確認でき、実施例よりも少ないことが判る。さらに、図5により、比較例の保護膜の組織を確認することができる。比較例の保護膜についても、保護膜とガラス基板との界面から保護膜の表面に向かって成長した組織の形成が見られるが、ガラス基板との界面近傍では、結晶化度の低い組織に形成され、柱状組織の形成は見られない。但し、図5よりガラス基板との界面近傍はコントラストの差が低く観察されていることから、結晶化度の低い連続状の組織に形成されている。そして保護膜の表面に近づくに従って、柱状組織へ成長することが確認される。

【0067】このように、図2及び図4と、図3及び図5との比較により、実施例1、2の保護膜は、比較例の保護膜に比べて、以下の特徴があることを確認できた。

即ち、実施例の保護膜にあっては、組織を構成する単位が小さく、かつ規則正しく形成されており、緻密な組織に形成されている。また、実施例の保護膜にあっては、基板との界面から直ちに柱状組織が成長しており、しかも規則正しく緻密に成長している。

【0068】【実験2】 二次電子放出係数の測定

実施例1及び比較例にかかる保護膜11をステンレス(SUS)板10上に形成し、以下のようにして二次電子放出係数の測定を行った。

【0069】図6(a)は、測定に用いた二次電子放出特性評価装置の概略構成を示す図である。この二次電子放出特性評価装置によると、図6(a)に示されるように、SUS板10の上に形成されたMgOからなる保護膜11の表面にNeのイオンビーム12を照射して二次電子13を放出させ、MgO保護膜11の前面に配置されたコレクタ14により二次電子を捕集する。Neのイオンビーム12を照射しながら、図示しない電流計をもちいて、コレクタ電極14に生じる電流値(Ic)と基板に流れる電流値(Is)を計測する。二次電子放出係数(γ)は、 $\gamma = Ic / (Is - Ic)$ により求められる。

【0070】また、コレクタ電極14とステンレス基板10の間には、コレクタ電極14が正電位となるようにバイアス電圧Vcが印加され、MgOの保護膜11より放出された二次電子13が全て捕集されるようにされている。このコレクタ電極14に印加される電圧15を増大させながら測定した二次電子13の飽和電流値から二次電子放出係数が求められる。

【0071】この二次電子放出特性の測定を行うにあたり、Neイオンビーム12を500eV(エレクトロンボルト)の加速エネルギーで照射した。また、この測定は、室温で行った。

【0072】図6(b)は、測定結果を示すグラフであり、二次電子放出係数のコレクタ電圧依存性を示している。図6(b)において、特性Aは実施例1の特性を表し、特性Bは比較例の特性を表す。また、図6(b)において、横軸はコレクタ電圧に対応しており、縦軸は二次電子放出係数(γ)に対応している。

【0073】図6(b)より、実施例1の二次電子放出係数(γ)は約0.55であり、比較例の二次電子放出係数は0.35であり、実施例1の二次電子放出係数が比較例のそれより大きいことが判った。このことから、実施例1の保護膜によると、プラズマ表示パネルを動作させるにあたり、放電開始電圧や放電維持電圧を低電圧とできることが判った。

【0074】【実験3】 結晶の配向性の測定

実施例1、実施例2について、X線回折により結晶の配向性についての測定を行った。実施例1について、 $<111>$ と $<220>$ 配向が観察された。また、実施例2については、 $<111>$ 配向のみ観察された。

【0075】【実験4】 耐スパッタ性の測定

実施例2、比較例について、アルゴンプラズマによる耐スパッタ性の測定を行った。スパッタ装置には高周波マグネトロンスパッタを用い、アルゴンガスを0.5Pa導入した。試料は、幅1ミリメートルのスリットのあるタングステン製のマスクで被覆し、放電電極の同じ場所に配置した。そして、高周波電力100Wにて1時間、アルゴンプラズマに曝露した。スパッタ量の測定には、原子間力顕微鏡を【実験1】と同様の条件にて使用し、マスク境界部の段差を測定することで、スパッタ量の評価を行った。

【0076】その結果、実施例2のスパッタ量は、比較例のその半分以下であった。このことから、実施例2によると、従来手法に比べて2倍以上のスパッタ耐久性を有することがわかった。市販されているプラズマ表示パネルに用いられるMgO薄膜の典型的な厚さは600nm程度であることを考慮すると、本膜は膜厚が300nm程度であっても、従来膜と同程度の耐久性を持つと判断できる。

【0077】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のプラズマ表示パネルにあっては、その誘電体層を覆う保護膜について、基板との界面から膜の表面の方向に延びるように成長した柱状組織の一つを単位とし、かかる柱状組織が多数充填された構造に形成され、この柱状組織の数密度が大きくなされている。即ち、膜の組織を構成する一定の単位が小さくされ、緻密な組織の膜に形成されている。

【0078】そして、かかる保護膜を有してなる本発明のプラズマ表示パネルによると、耐スパッタ性が高く、また二次電子放出係数が大きいという効果を奏することができ、これにより、プラズマ表示パネルについて、その動作寿命を長くすることや製造コストを低減することができ、また、動作時の消費電力を低減させ得るという効果を奏することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)交流型プラズマ表示パネルの一面案に対応する部分を表す図である。

(b)図1(a)のI-I線矢視図である。

【図2】(a)実施例1の保護膜の表面の観察像を表す顕微鏡写真である。

(b)実施例2の保護膜の表面の観察像を表す顕微鏡写真である。

【図3】比較例の保護膜の表面の観察像を表す顕微鏡写真である。

【図4】(a)実施例1の保護膜の表面及び断面の観察像を表す顕微鏡写真である。

(b)実施例2の保護膜の表面及び断面の観察像を表す顕微鏡写真である。

【図5】比較例の保護膜の表面及び断面の観察像を表す顕微鏡写真である。

【図6】(a) 二次電子放出特性評価装置の概略図である。

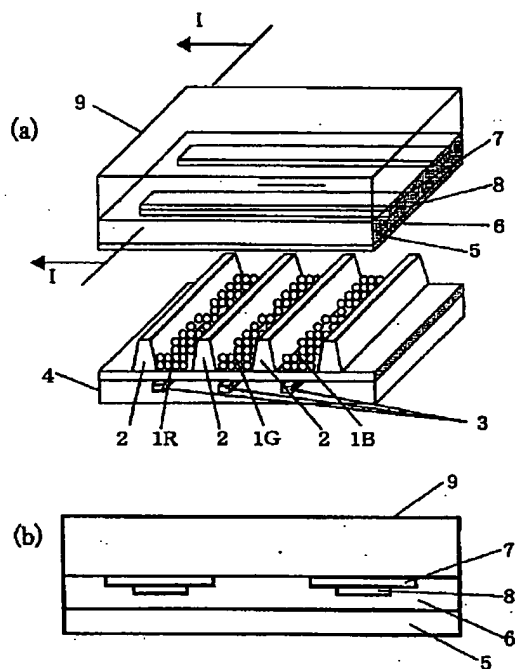
(b) 二次電子放出特性の測定結果を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 R 第一の蛍光体
- 1 G 第二の蛍光体
- 1 B 第三の蛍光体
- 2 隔壁
- 3 アドレス電極
- 4 背面板

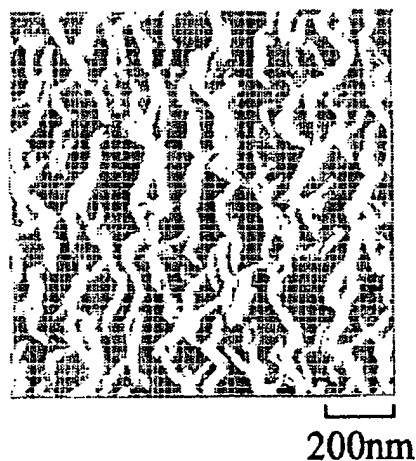
- 5 保護膜
- 6 誘電体層
- 7 表示電極
- 8 バス電極
- 9 前面板
- 10 ステンレス基板
- 11 MgO保護膜
- 12 Neイオンビーム
- 13 二次電子
- 14 コレクタ電極
- 15 コレクタ電圧

【図1】



【図3】

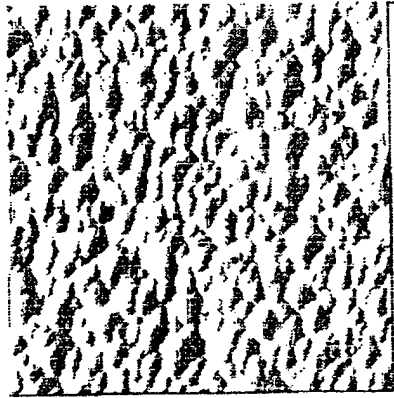
図面代用写真



【图2】

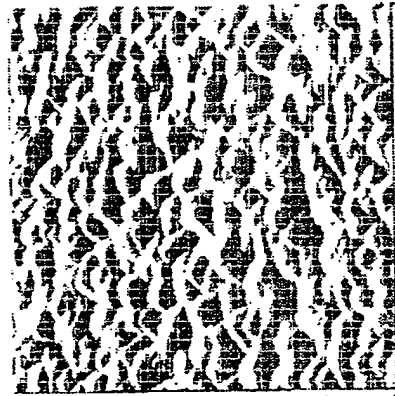
図面代用写真

(a)



200nm

(b)

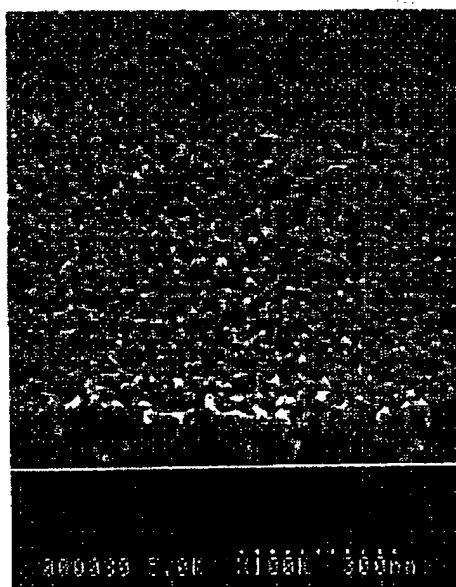


200nm

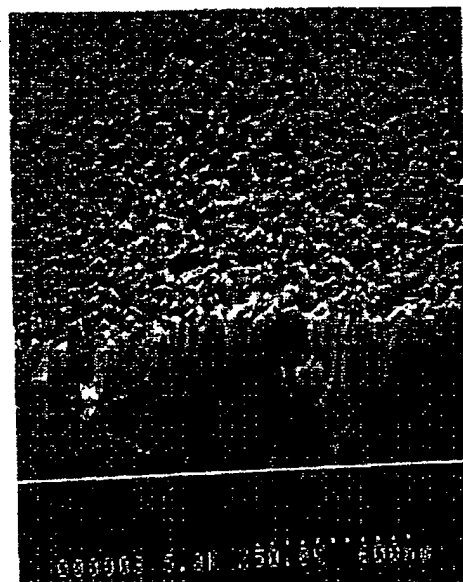
【図4】

図面代用写真

(a)

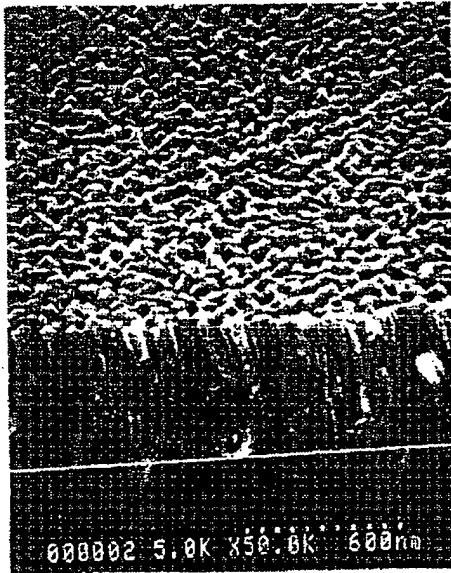


(b)

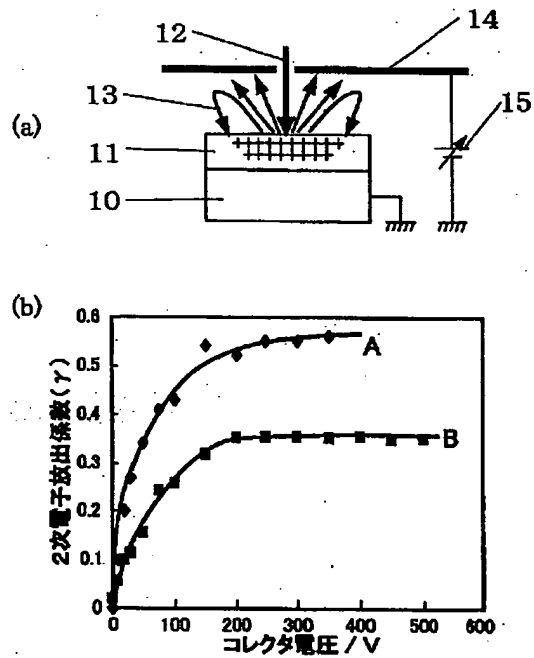


【図5】

図面代用写真



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 鬼沢 賢一
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 峯村 哲郎
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 上谷 一夫
兵庫県西宮市田近野町6番107号 新明和工業株式会社開発センタ内
- (72)発明者 井原 靖
兵庫県西宮市田近野町6番107号 新明和工業株式会社開発センタ内

- (72)発明者 瀧川 志朗
兵庫県西宮市田近野町6番107号 新明和工業株式会社開発センタ内
- (72)発明者 能勢 功一
兵庫県西宮市田近野町6番107号 新明和工業株式会社開発センタ内
- (72)発明者 床本 勲
兵庫県西宮市田近野町6番107号 新明和工業株式会社開発センタ内
- (72)発明者 小泉 康浩
兵庫県西宮市田近野町6番107号 新明和工業株式会社開発センタ内

Fターム(参考) 4K029 BA43 BB08 BD00 CA03 CA04
DD02
5C040 FA01 GE01 GE07
5C058 AA11 AB01 BA02 BA35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.